

⑫ 特許公報(B2)

平3-45027

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)7月9日

C 04 B 35/10
35/18
// H 05 K 1/03D 8924-4G
Z 8924-4G
B 6835-5E

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 表面平滑性の良いセラミック組成物の製造方法

⑯ 特 願 昭60-262688

⑰ 公 開 昭62-123059

⑱ 出 願 昭60(1985)11月25日

⑲ 昭62(1987)6月4日

⑳ 発 明 者 西 垣 進 愛知県名古屋市緑区鳴海町篠の風3-47

㉑ 発 明 者 矢 野 信 介 愛知県名古屋市緑区鳴海町姥子山22の1番地

㉒ 出 願 人 鳴海製陶株式会社 愛知県名古屋市緑区鳴海町伝治山3番地

㉓ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外1名

審 査 官 岡 田 萬 里

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 重量基準で10%までの不純物を含むことのあるMO(ただしM:Ca、Mg) 4~35.75%、SiO₂18~45.5%、Al₂O₃35~72%、B₂O₃0~19.5%からなる組成をもち、出発原料として10%までの不純物を含むことのあるMO10~55%、Al₂O₃0~30%、SiO₂45~70%、B₂O₃0~30%からなる組成範囲にあり、そのBET比表面積が3 ml/g以上のガラス粉末40~65%と残部が10%までの不純物を含むことのあるBET比表面積が4.5~6 ml/gのアルミナの混合物を1100℃以下の温度で焼成することを特徴とする表面平滑性の良いセラミック組成物の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、特に電子工業用部品に適し、その他耐熱工業部品、食器厨房部品、装飾品などに用いられる表面平滑性の良いセラミック組成物の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

蒸着法やスパッタ法等の薄膜形成技術を使用して、導体、抵抗体、絶縁体などの薄膜パターンを形成し、混成回路を構成する薄膜混成回路用の基板や、その他特に表面平滑性の優れた基板を必要とする用途に対して、従来、微細なアルミナ粉末や、それに微量のMgOやCr₂O₃を添加したものを原料とした高純度アルミナ基板が使用されてき

た。

これらのアルミナ基板は熱的、機械的性質に優れ、表面粗さRaで表現した場合、Ra=0.1μm程度の良好な平面平滑性を有し、薄膜用基板としての適性を有していた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来の基板は、Raで表現できるようなミクロ的な視野でみた場合の表面平滑性は優れていたが、基板のうねり、ソリは、他のRaのあまり良好でない低純度アルミナ基板と同様大きく、蒸着やスパッタにより直接基板上に薄膜のパターンを形成する際に使用するマスクや、形成された薄膜にフォトリソグラフィ処理によりパターンを形成する際に用いるマスクと、基板との密着性が悪くなり、不良を生じやすかったり、精密な回路パターンを形成するのが困難という問題があった。

他に平滑な面を有する基板を得る方法としては、基板を研磨したり、基板表面にグレーズを施釉する方法があるが、研磨する場合にはコストが高い、内部のポーアが表面に出てくるなどの問題があり、グレーズを施釉する方法もコストが高く、ソリ、うねりをなくすにはやはり施釉する基板を研磨する必要がある、さらにコストが高くなるという問題があった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記問題点を考慮して、機械的性質が

良好で、焼成後研磨することなくして、うねり、ソリが小さく厚膜用導体との密着性に優れ、かつRaが $0.1\mu m$ 程度の優れた表面平滑性を有する基板材料組成物を提供するものである。

すなわち、本発明は、重量基準で10%までの不純物を含むことのあるMO(ただしM:Ca、Mg) 4~35.75%、 SiO_2 18~45.5%、 Al_2O_3 35~72%、 B_2O_3 0~19.5%からなる組成をもち、出発原料として10%までの不純物を含むことのあるMO10~55%、 Al_2O_3 0~30%、 SiO_2 45~70%、 B_2O_3 0~30%からなる組成範囲にあり、そのBET比表面積が $3 m^2/g$ 以上のガラス粉末40~65%と残部が10%までの不純物を含むことのあるBET比表面積が $4.5 \sim 6 m^2/g$ のアルミナの混合物を $1100^\circ C$ 以下の温度で焼成することを特徴とする表面平滑性の良いセラミック組成物の製造方法である。

かかる製造方法によつて上記目的にかなう組成物が得られるが、より具体的には、ドクターブレード法によつて得られるグリーンテープを焼成する方法つまり原料粉末にバインダー、可塑剤、溶剤、分散剤を加えて混合した後、ナイフコーター等によりシート状に成形したグリーンテープを所望の大きさに打抜いて焼成するのが好ましい。理由は、このようにして得たグリーンテープの表面は、他の成形方法によつて得られる焼成前の成形体に比較して、非常に平滑な面を有しており、焼成体の平滑性にも良い結果を与えるためである。他の成形法例えば乾式粉体プレス等により成形体を得る場合には、プレス金型の表面が鏡面かそれに近い表面粗さを有すること、また原料に添加するバインダーは、プレスした際にポーアやピンホールを残さないようにするため、できるだけ柔らかいものを選択するなどの注意が必要である。

本発明で得られる組成物がうねり、ソリが少ない理由は、出発原料に40~65%のガラスを使用しているため、焼成中生じるガラスの軟化によるものである。つまり焼成、収縮の過程で出発原料のガラスが軟化した基板は、焼成中基板を保持しているセッターの表面に、その表面が倣うようになるため、セッターの表面にうねり、ソリがなければ、基板にもうねり、ソリは発生しない。よつてセッターにはうねり、ソリがないことが必要条件であり、アルミナ基板または結晶化ガラスの研磨したものを使用するのが望ましいが、セッターの

Raはそれほど良くななくても良い。このような挙動により、うねり、ソリをなくすには、材料の緻密化が終了した直後のガラスの軟化状況が重要であり、軟化しすぎるとセッターと反応し、また軟化が不十分だと、うねり、ソリがなくなる。本発明の組成物は、ガラスの軟化が上記条件に最適な挙動を示す。

前記組成物は $1100^\circ C$ 以下の低温で焼成できるため、テープ積層法や印刷積層法により、Ag、Ag-Pd、Au、Cuなどの配線導体材料を使用して、同時焼成多層回路基板とすることができる。もちろん、この多層回路基板の表面には、薄膜回路が形成でき内部の配線とも接続できる。

上記導体材料を同時焼成した場合、ガラスの軟化は、導体配線パターンの流動の原因となるが、本発明の組成物は、出発原料に使用するアルミナ粉末が、導体パターンの流動を防ぎ、また材料の緻密化が完了した直後に生じるアノーサイト、ムライト、コージェライト等の2次的な結晶質の析出も導体パターンの流動を防ぐ。また焼成体に厚膜を形成する際にも、同様、パターンは流動することはない。

以上述べたように、本発明の組成物は $1100^\circ C$ 以下で焼成でき、このためAu、Ag、Ag-Pd、Cuなどの低抵抗導体材料が使用できることも大きな特徴であり、従来のアルミナ基板は焼成温度が $1500 \sim 1700^\circ C$ と高いために、MoやWなどの比較的抵抗の高い導体材料を還元雰囲気中で焼成する必要があった。また、このような回路基板として使用するには、信号の伝播遅延を小さくするために、基板の誘電率が小さい方が良く、また、熱膨張係数もシリコンチップを直接マウントすることを考慮すれば、シリコンの $3.5 \times 10^{-6}/^\circ C$ に近い方が良いが、従来のアルミナ基板は誘電率 $\epsilon = 10$ と大きく、また熱膨張係数も $7 \times 10^{-6}/^\circ C$ と大きい。本発明の基板は $\epsilon = 6 \sim 9$ と小さく、熱膨張係数も $3 \sim 7 \times 10^{-6}/^\circ C$ と小さいことも特徴である。

次に本発明に使用するガラス粉末の組成、アルミナ粉末とガラス粉末の割合およびガラス粉末とアルミナ粉末のBET比表面積を限定した理由について述べる。

SiO_2 は45~70%の範囲に限られる。指定量より SiO_2 が減少すると誘電率および熱膨張係数が

高くなり、また部品結晶化により析出する、アノサイトやコージェライト、ムライトの量が充分でなくなり、導体や抵抗パターンが焼成時、再熱処理時に流動し易くなる。指定量より多くなると1100°C以下での焼成が困難となる。

Al_2O_3 は30%より多くなると1100°C以下での焼成が困難となる。

MO が10%より少なくなると1100°C以下での焼成が不可能となり55%を越えると誘電率と熱膨張係数が大きくなる。 CaO より MgO を使用した方が誘電率と熱膨張係数は小さくなるが、55%を越えると部分結晶化により析出するコージェライト、ムライトの量が充分でなくなる。

B_2O_3 はガラスを1300~1450°C附近の温度で溶解するためと、セラミツクの焼成温度を低下させる効果があり、電気特性や機械的物理的特性を変えることなく、1100°C以下の焼成温度にすることができるようになる。 B_2O_3 が30%より多くなると、抵抗強度が弱くなったり、耐水性が悪くなり信頼性が悪くなる。ただし、 B_2O_3 が増えることにより、誘電率と熱膨張係数は低くなる傾向にある。

このガラスは不純物として0~5%までの Na_2O または K_2O 等のアルカリ金属酸化物を含み得る。これらはガラスの原材料に不純物として含まれていたり、またガラス化の際、溶解性を向上するために添加するものであるが、5%を越える量は電気特性や耐水性を劣化させ信頼性が悪くなり好ましくない。

また、 BaO 、 PbO 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_2O_4 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 Co_2O_3 などを不純物として10%まで含み得る。これらは特性をあまり劣化させることがなく、また、本発明の材料は部分結晶化する際、基本的には特別な核形成物質をガラス成分に添加する必要はないが、上記不純物は結晶化を促進する場合もあると考えられる。

アルミナ粉末とガラス粉末の割合は、35~60%対65~40%にする必要がある。アルミナ粉末が60%より多いと1100°C以下で緻密な焼結体が得られなくなり、誘電体も大きくなる。35%より少ないと強度が小さくなり基板としての強度が不足する。

アルミナ粉末とガラス粉末のBET比表面積を限定するのは、本発明で得られる基板の表面粗さ

が $\text{Ra}=0.1\mu\text{m}$ 程度、つまり $0.2\mu\text{mRa}$ 以下の良好な表面平滑性を有するために非常に重要である。

ガラス粉末のBET比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上必要

理由は、BET比表面積が大きくなること、つまり粒度が細くなれば焼成の際、ガラスの粘性流動する部分が多くなり、表面が平滑化され、また出発原料のガラス粒子の大きさに起因する焼成後の表面荒れも小さくなり、表面粗さが改善されるが、これらの効果により $\text{Ra}=0.1\mu\text{m}$ 程度得るには、比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の細かさを有する、ガラス粉末が必要だからである。ただし、ガラスの割合が40~50%の場合では、ガラス粉末のBET比表面積は $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上必要である。この場合 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上ないと緻密な焼結体が得られなくなる。

アルミナ粉末のBET比表面積が $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上必要理由は、焼成後表面に位置するアルミナ粒子によつて生じる表面荒れが、アルミナ粒子が細かければ小さくなり、表面粗さが改善されるためであり、 $\text{Ra}=0.1\mu\text{m}$ 程度を得るには、比表面積が $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の細かなアルミナ粉末が必要だからである。ただし、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のアルミナ粉末は、材料の焼結性がなくなり、緻密な焼結体が得られなくなる。

アルミナ粉末のBET比表面積の限定範囲は、粒径の限定範囲によつても示すことができる。つまり $\text{Ra}=0.1\mu\text{m}$ 程度を得るためには、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下必要であり、また $0.5\mu\text{m}$ 以下では材料が十分に緻密化しなくなる。

本発明セラミツク組成物の製造方法の態様の一例としては、原料として CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 を所定の配合組成になるように混合し、1300~1450°Cで溶解急冷し、ガラス化する。原料の形態は炭酸塩、酸化物、水酸化物などで良い。この温度範囲は炉材料等の関係から望ましい範囲である。

次にガラス粉末とアルミナ粉末とを所定の割合で混合し、成形粉末とし、これを冷間プレスあるいはテープキヤスチング等通常のセラミツクの成形法にしたがつて成形し、800~1000°Cで焼成する。

本発明を多層基板に利用するときは、成形したグリーンシート上に例えばAg系の導体を印刷し、必要な枚数重ね合せて、同時に焼成し、必要な場

合にはスルーホールを形成して、一体化した基板とすることができる。

また、 RuO_2 系あるいは SiC 系等の抵抗を印刷し、さらには BaTiO_3 系や SrTiO_3 系、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ — $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 系等のコンデンサペーストをグリーンシート上に印刷し、これを重ね合せ、またはコンデンサ組成を主体にしたグリーンシートを作り、これを重ね合せ同時に焼成し、抵抗コンデンサを内蔵し、一体化した基板とすることもできる。

さらに、グリーンシート上に導体として粒度調整をし、かつ耐酸化処理を施した Cu 粉末ペーストを印刷し多層化し、 N_2 を主体とした雰囲気中で同時焼成を行ない、 Cu 導体を内蔵した低温同時焼成多層基板をつくることもできる。また、この場合、 N_2 不活性雰囲気であるため、 Ni—Cr モリブデンシリサイド、 W—Ni 等の金属または金属間化合物を使用した抵抗ペーストを用い、 Cu 導体並びに抵抗を内蔵した多層基板の作成も可能である。

【実施例】

CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_3BO_3 をガラスの出発原料に使用し、所定の組成割合にしたがい秤量した。ライカイ機で充分混合した後、 1400°C で熔融し水中投下してガラスを得た。得られたガラスをアルミナボットに水、アルミナボールとともに入れ混式粉碎し、乾燥した後、比表面積 $3\sim 4.5\text{ml/g}$ のガラス粉末を得た。このガラス粉末45～60%とBET比表面積 5.7ml/g 、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ のアルミナ粉末55～40%をアルミナボットに、水、アルミナボールとともに入れ、3時間混合した後乾燥した。この乾粉1000gにメタアクリル系バインダ100g、可塑剤(DOP)50g、溶剤(トルエン、キシレン)450gを加えてスリッパとした後、ドクターブレードを用いて1mm厚のグリーンシートを作成した。このグリーンシートを $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成し、物理特性を測定した。

表1に実施例1～4として、組成と物理特性との関係を示した。得られた基板の R_a は $0.08\sim 0.12\mu\text{m}$ で、うねり、そりも非常に小さかった。

第1図は実施例1の表面粗さ R_a を測定した際の測定チャートである。

第3図はガラス粉末 2.5ml/g 、アルミナ 4ml/g の比表面積をもち、ガラス組成としては、

実施例1と同組成のものを使用した材料で、実施例と同様の方法で作成した基板の表面粗さ R_a を測定した際の測定チャートである。 $R_a=0.25\mu\text{m}$ と大きく、測定チャートからも実施例との違いがわかる。

第2図は実施例1の基板の断面曲線である。基板の大きさは $60\times 50\text{mm}$ で長辺方向の真中約 40mm を測定した。

第4図は高純度アルミナ基板の断面曲線を示している。基板の大きさは $60\times 50\text{mm}$ 、厚さは 0.82mm で長辺方向の真中約 40mm を測定した。両方を比較してわかるように、本発明で得られる基板は、うねり、そりがアルミナ粉末に比較して非常に小さいことがわかる。

15 応用例

上記実施例と同様の方法で実施例2と同じ材料を使用して、 0.3mm 厚のグリーンシートを作成した。 Ag 粉末15gと Pd 粉末5gの混合物にエチルセルロース1gとテルピネオール12gを加え、3本ローラーにより充分混練して作成したペーストを使用して、導体パターンをグリーンシートに印刷した。同様の手順で導体パターンの異なる4枚の導体パターン印刷グリーンシートを得た。この4枚のグリーンシートを 120°C 、 100kg/cm^2 、60秒間の条件で加圧ラミネートして一体構造とした。4層の導体層間の接続は、 0.4mm φのスルーホールに上記 Ag—Pd ペーストを充填して行なつた。このグリーンボディを 900°C に20分ホールドの条件で焼成した。得られた多層基板の表面粗さは $0.1\mu\text{m}R_a$ であつた。この基板表面に Ta_2N の薄膜をスパッタ法により形成して、リソグラフィ処理により抵抗体パターンを形成した。さらに Ti 、 Pd の順にスパッタ法により薄膜を形成し、リソグラフィ処理により導体パターンを形成した後、導体パターンに Au メッキをして薄膜混成回路を構成した。内部導体と表面薄膜回路はスルーホールにより接続した。以上の方法により多層配線基板上に薄膜混成回路を形成した。

【発明の効果】

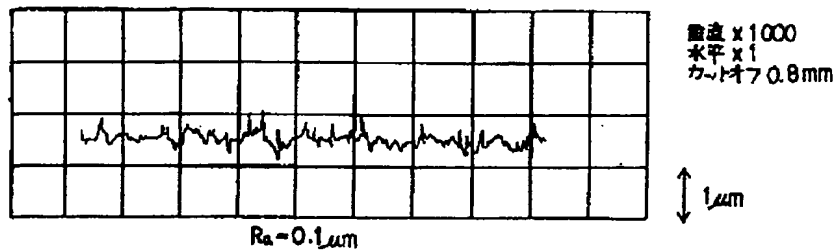
本発明で得られる組成物は表面平滑性の良い基板を形成することができる。このものは $0.1\mu\text{m}R_a$ 程度の表面粗さを有し、また高純度アルミナ基板に比較し、うねり、そりが非常に少ないので、薄膜パターンを形成する際に使用するマスク

と基板の密着性が良好で、精密な回路パターンを形成するのが容易である。また1100℃以下で焼成できるので、Au、Ag、Ag-Pd、Cuなどの導体を使用して同時焼成多層基板を作成することが可能で、その表面に薄膜回路を形成すれば、薄膜回路を含む高密度な三次元回路を形成できる。

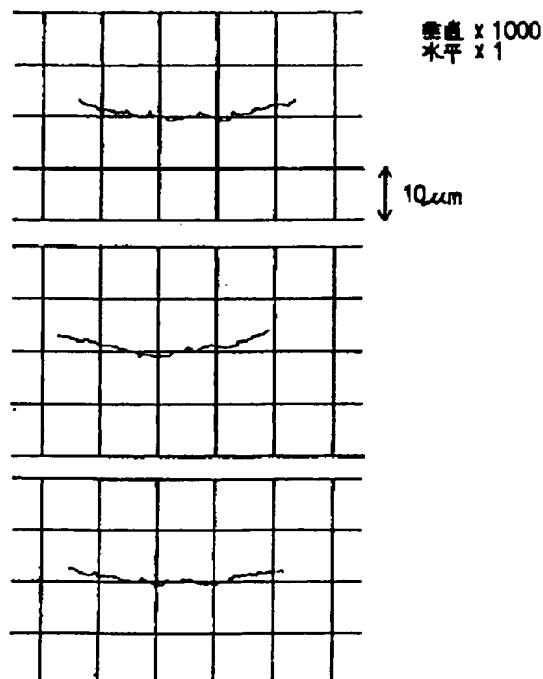
図面の簡単な説明

第1図は実施例1の表面粗さの測定グラフ、第2図は同基板の断面曲線、第3図は従来のアルミナ基板の表面粗さの測定グラフ、第4図は同基板の断面曲線を示す。

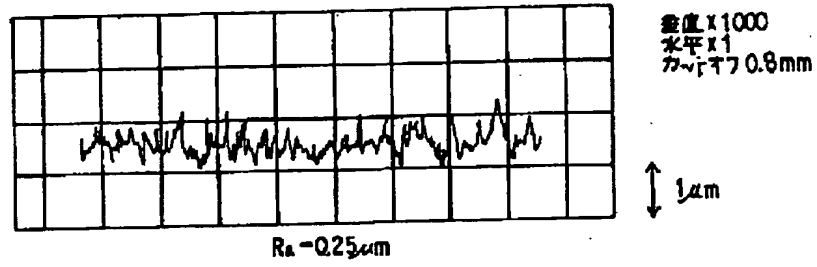
第1図



第2図



第3図



第4図

